

Al-Mg-金属酸化物系におけるメカニカルアロイングと固相反応

菅 又 信 (機械工学科)

1. 緒言

粉末をボールミル処理するメカニカルアロイング (MA) 法の特徴は、異種材料を固相状態で均一に混ぜ合わせることができることである。マトリックスである軟質な金属粉末に酸化物のような硬い化合物粉末を添加して MA 処理すると、化合物粉末は砕かれて金属粉末中に微細に分散する。MA 粉末に導入される高密度な転位組織や化合物の微細分散に伴う拡散距離の短縮は、マトリックスと化合物との間でおきる固相反応の促進を促す。たとえばマトリックスを Al として金属酸化物を微細分散させると、金属酸化物が還元されてより熱力学的に安定なアルミナ粒子が微細にかつ均一に生成することが報告されている¹⁾。Al よりも酸化傾向の強い Mg や Ca を添加したアルミニウム合金に金属酸化物を添加して MA 処理すると、MA 処理中またはその後の加熱によって酸素の置換反応が起こり、Mg や Ca の優先酸化によって極めて微細な MgO や CaO が生成する^{2), 3)}。

本研究では、Al-Mg 合金マトリックス中に酸化物 (GeO₂, PbO, SnO₂) 粒子を MA 法によって均一に微細分散させる。これらの酸化物が固相反応によって分解すると、還元された金属が Mg と反応して金属間化合物を生成すると予想される。MA 粉末をホットプレス (HP) と熱間押しによって固化成形して、MA 処理中およびその後の加熱による構成相の変化を明らかにするとともに、P/M 材の機械的性質を評価した。

2. 実験方法

本研究で作製した試験材料の配合組成を Table 1 に示す。配合組成は Mg が 8at%, Ge, Pb, Sn がそれぞれ 2at% である。原料粉末は 1 チャージ 700g とし、マトリックスの純 Al 粉末 (粒径: 約 20 μm) に、純 Mg 粉末 (粒径: 約 50 μm) とそれぞれの金属酸化物粉末 (GeO₂, PbO, SnO₂) を添加して、タンク容量が 5000cc のアトライター型ボールミルによって

Table 1. Composition for test materials.

designation	material	
	at%	mass%
Al-Mg-GeO ₂	Al-8Mg-6GeO ₂	Al-7.14Mg-7.68GeO ₂
Al-Mg-PbO	Al-8Mg-4PbO	Al-6.45Mg-14.81PbO
Al-Mg-SnO ₂	Al-8Mg-6SnO ₂	Al-6.91Mg-10.70SnO ₂

Ar ガス雰囲気中で 30 時間の MA 処理を行った。なお、タンクとアジテータおよびボールの材質はそれぞれステンレス鋼と軸受け鋼である。焼付き防止のため、少量のメタノールを一定時間毎に合計で 50cc 注入した。得られた MA 粉末を Al 合金円筒缶に充填し、冷間プレスによって充填率が約 70% の圧粉体とした。圧粉体を 673K で 1 時間の真空脱ガス処理した後、673K で 100Pa の圧力を 1 時間加える真空ホットプレスで固化成形した。その後、予備加熱 (673K × 0.5 時間) した HP 体をピレットとして、押出温度を 673K、押出し比を 25:1 で熱間押しして直径 7mm の P/M 材とした。

MA 粉末の形状を走査型電子顕微鏡で観察した。また、押し出された材料および 873K で 2 時間加熱した P/M 材の組織を光学顕微鏡で観察した。MA 粉末および P/M 材とする固化成形過程、さらに P/M 材の加熱に伴う構成相の変化を CuK α 線を用いた X 線回折でしらべた。P/M 材の 873K までの各温度における等時加熱に伴う硬さを測定した。走査型透過電子顕微鏡 (STEM) により P/M 材の面分析および線分析を行った。押し出したままの P/M 材から標点間距離 20mm、平行部直径 3mm の引張試験片を作製した。常温および高温 (473K, 573K) において、それぞれ 5 本の試験片について初期ひずみ速度 $2.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ で引張試験を行い、その平均値で引張特性値を求めた。また、P/M 材から直径が 4mm で高さが 12mm の試験片を作製して、室温における圧縮試験を行って、圧縮 0.2% 耐力を 5 個の試験片の平均値で求めた。

3. 実験結果と考察

3.1 X線回折および構成相の同定

Fig.1 に Al-Mg-GeO₂ 系の MA 粉末, HP 体, 押出材, 押出材を 873K で加熱した段階の X 線回折パターンを示す。MA 粉末では添加した GeO₂ からの回折線のみ検出され, MA 処理だけでは固相反応が認められない。なお, 添加した Mg からの回折線が検出されないことや, Al の回折角が低角度側へずれていたことから, MA 処理によって Mg は Al 中に固溶したことがわかる。HP 材に固化成形した段階では GeO₂ からの回折線が消滅して, 弱い MgO の回折線が認められることから, HP 時の 673K の加熱により, GeO₂ と固溶している Mg との間で酸素の置換反応が起こったと判断される。また, 還元反応で遊離した Ge は, 固溶している Mg と反応して金属間化合物 Mg₂Ge を生成した。これらの分解反応により生成し

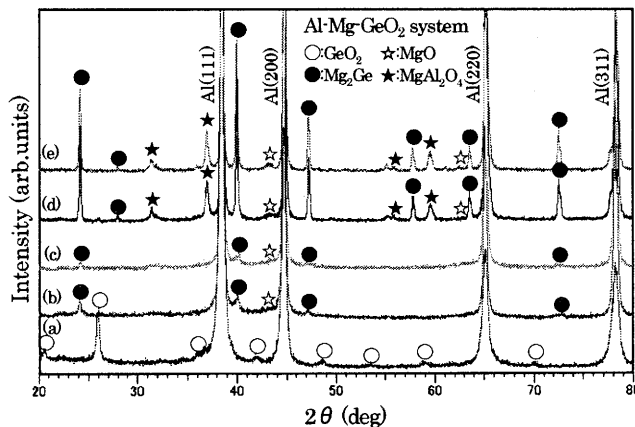


Fig.1 XRD patterns of Al-Mg-GeO₂ system.

(a) as-MA powder, (b) as-hot pressed, (c) as-extruded, (d) annealed at 873K for 2h, (e) annealed at 873K for 24h

た Mg₂Ge および MgO の回折線はブロードとなっていることから, マトリックスの Al 中に微細に分散していると思われる。押出しまま材では, 673K の熱間押出温度が HP 材作製時の温度と同じであることから, さらに固相反応が促進することはない。押出しまま材を 873K で 2 時間以上加熱した押出材では, さらに固相反応が進行して, スピネル MgAl₂O₄ の生成が認められた。また, 873K の加熱により Mg₂Ge の回折線のピークがより明瞭となった。Table 2 には各系における MA 粉末および固化成形後の各段階の X線回折ピークから同定した構成相をまとめて示す。MA 粉末では, GeO₂ や SnO₂ を添加した場合, Al と金属酸化物 (GeO₂, SnO₂) の回折線のみ検出され固相反応は起こらなかったが, Al-Mg-PbO 系では, 添加した PbO はほぼ完全に分解しており, 還元された Pb の大部分は単体で存在している。また, 少量であるが還元によって遊離した Pb は Mg と反応を起こして Mg₂Pb を生成した。PbO は GeO₂ や SnO₂ に比べて熱力学的に不安定なことから, MA 処理中に固相反応が起こったものと思われる。MA 処理によってすべての系で添加した Mg は Al 中に固溶している。HP 体では, すべての系において添加した金属酸化物の分解が進行して, 酸素の置換反応によって MgO が生成している。なお, 助剤のメタノールの分解も MgO の生成をもたらす酸素の供給源の一部である。また, Al-Mg-GeO₂ 系では, GeO₂ の分解によって遊離したすべての Ge は Mg と反応して Mg₂Ge を生成したが, Al-Mg-SnO₂ 系では還元された Sn は単体で存在している。873K で 2 時間加熱した P/M 材では,

Table 2 Constituent phases identified by XRD in mechanically alloyed materials at various thermal stages.

system	as-MA powder	as-hot pressed	as-extruded	annealed at 873K for 2h
Al-Mg-GeO ₂	Al, GeO ₂	Al, Mg ₂ Ge, MgO	Al, Mg ₂ Ge, MgO	Al, Mg ₂ Ge, MgO, MgAl ₂ O ₄
Al-Mg-PbO	Al, Pb, Mg ₂ Pb	Al, Pb, Mg ₂ Pb, MgO	Al, Pb, Mg ₂ Pb, MgO	Al, Pb, Mg ₂ Pb, MgO
Al-Mg-SnO ₂	Al, SnO ₂	Al, Sn, MgO	Al, Sn, MgO	Al, Mg ₂ Sn, MgO, MgAl ₂ O ₄

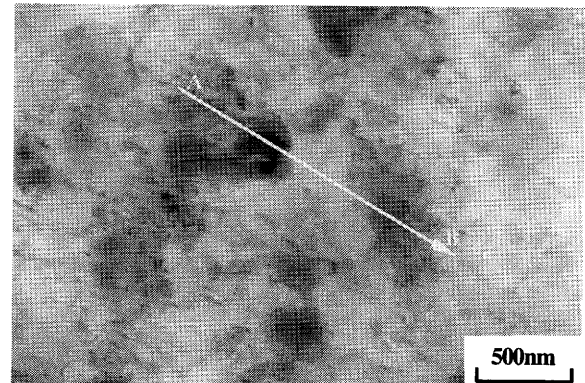
Al-Mg-GeO₂ 系および Al-Mg-SnO₂ 系でスピネル (MgAl₂O₄) の生成が認められた。Al-Mg-SnO₂ 系では単体で存在していたすべての Sn は、873K での加熱によって Mg と反応して Mg₂Sn を生成したが、Al-Mg-PbO 系では、大部分の Pb は単体で存在している。

3.2 押出し P/M 材の組織

P/M 材の光学顕微鏡観察ではいずれの合金系においても微細な分散物が Al 中に均一に分散した組織が観察された。Fig.2 に Al-Mg-GeO₂ 系合金の押出しまま材の (a) に示す STEM 像と、その視野における O, Mg および Ge の面分析を示す。Mg と Ge の分布が重なっているところでは、Table 2 に示した X 線回折結果から、Mg₂Ge が生成していることがわかる。また、酸素の分布は Ge の分布とは全く異なっており、添加した GeO₂ が分解して、分離した酸素は Al 中のある程度の距離を拡散してから MgO を生成すると

思われる。

Fig.3 (a) は Al-Mg-GeO₂ 系押出しまま材の STEM による明視野像であり、矢印 (A-B) に沿った線分析の結果を (b) に示す。A から約 500nm の粒子のところでは、Ge の量が急激に増え、その表面で Mg₂Ge が生成しており、内部は GeO₂ が残存している。A から 200nm および 1300nm 程度離れたところでは、Ge, Mg, O の量がほぼ同等であることから、



(a)

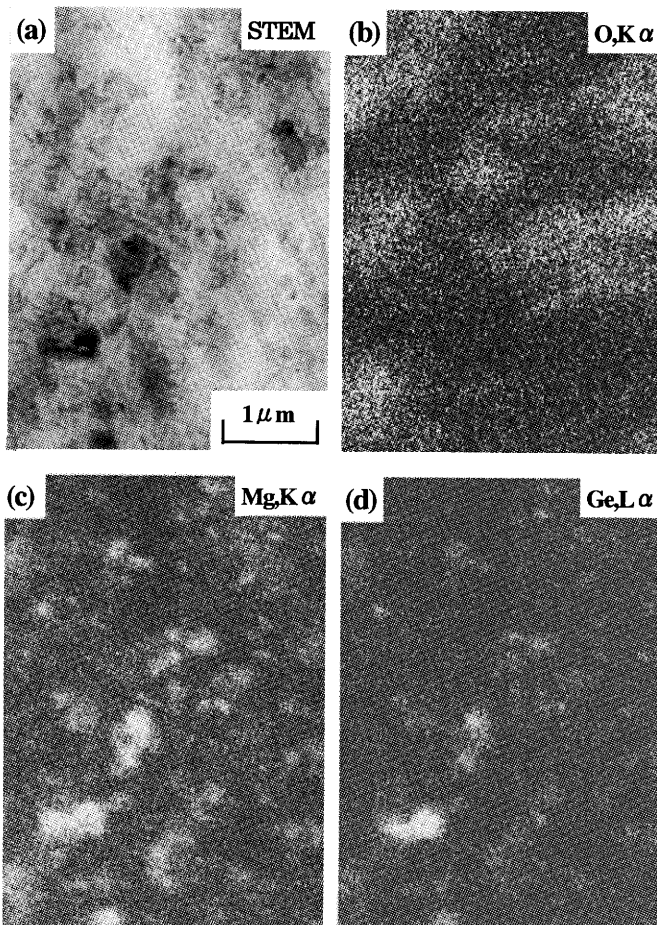
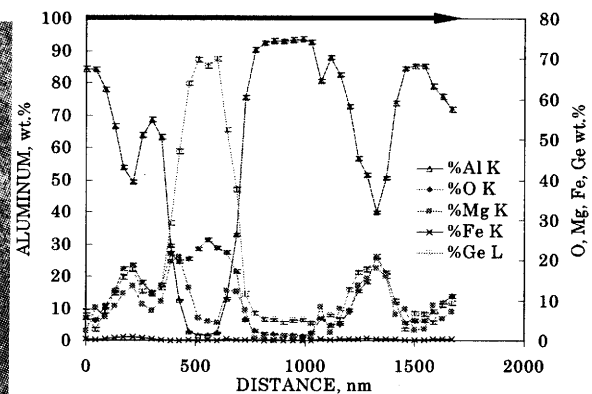


Fig.1 STEM elemental maps of as-extruded P/M material of Al-Mg-GeO₂ system: (a) STEM image, (b) O, K α, (c) Mg, K α, and (d) Ge, L α.



(b)

Fig.3 (a) STEM image of as-extruded P/M material of Al-Mg-GeO₂ system, arrow (A-B) indicates position of line analysis and (b) result of elemental distribution.

Mg₂Ge や MgO が生成していると思われる。

3.3 P/M 材の引張特性値

Fig.4 に各試験温度における P/M 押出しまま材の引張強さと伸びの変化を示す。室温における引張強さは、Al-Mg-GeO₂ 系が 628MPa と最も高い。なお、Al-Mg-SnO₂ 系と同等の硬さを示した Al-Mg-PbO 系では、弾性域で破断したため高い強度が得られなかった。すべての系において、

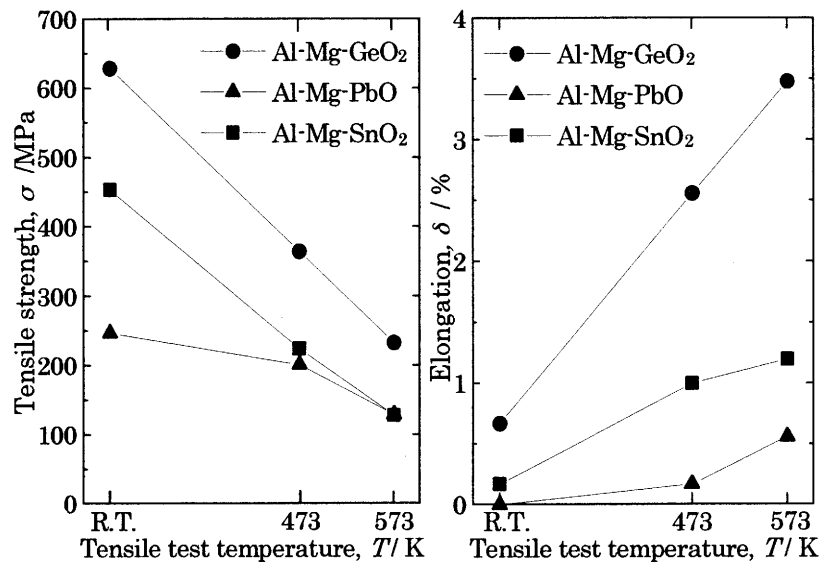


Fig.4 Tensile strength and elongation of P/M materials at various test temperatures.

試験温度の上昇に伴い引張強さが低下する傾向を示した。伸びは、試験温度が高くなると増加する傾向を示したが、室温での伸びは各系とも1%以下と低く、高温 573K においても Al-Mg-PbO 系および Al-Mg-SnO₂ 系で、1%程度と低い伸びを示した。Al-Mg-GeO₂系では、他の系に比べて引張強さおよび伸びが高く、高温 573K での引張強さは 232MPa を示した。

4. まとめ

Al 粉末をマトリックスとして、Mg 粉末および金属酸化物(GeO₂, PbO, SnO₂)の粉末を添加して MA 処理を行い、得られた MA 粉末を固化成形した。MA 粉末および固化成形体の諸性質をしらべた結果の要約を以下に示す。

- 1) 30 時間の MA 処理中に Mg はマトリックスの Al 中に固溶することが全ての系において確認された。
- 2) すべての合金系において、添加した金属酸化物 (GeO₂, PbO, SnO₂) は MA 処理中またはその後の加熱により固相反応を起こし、溶質 Mg の優先酸化により MgO の生成が認められた。また、酸化物が還元された遊離した金属 (Ge, Pb, Sn) は Mg と反応して金属間化合物 (Mg₂Ge, Mg₂Pb, Mg₂Sn) を生成した。
- 3) 引張強さを比較すると、各試験温度において

Al-Mg-GeO₂系が最も高く、室温で 628MPa、573K で 232MPa と優れた強度特性を示した。また、伸びも他の系に比べてやや高い伸びを示したが、室温では 1%以下、高温 573K においても 4%以下と延性に乏しい特性を示した。

参考文献

- 1) 金 得圭, 金子純一, 菅又 信: 日本金属学会誌, 57(1993), 1325.
- 2) D. G. Kim, J. Kaneko and M. Sugamata: Mat. Trans., JIM, 36(1995), 305.
- 3) 大久保 守, 菅又 信, 金子純一: 粉体および粉末冶金, 46 (1999), 1303.